

BACCALAURÉAT SÉRIE S**Épreuve de PHYSIQUE CHIMIE
Évaluation des Compétences Expérimentales****Sommaire**

I. DESCRIPTIF DU SUJET DESTINÉ AUX ÉVALUATEURS	2
II. LISTE DE MATÉRIEL DESTINÉE AUX ÉVALUATEURS ET AUX PERSONNELS DE LABORATOIRE	3
III. ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT	4
1. Étude préliminaire des deux médicaments (20 minutes conseillées)	7
2. Détermination de la valeur du pK_a de l'acide acétylsalicylique (30 minutes conseillées)	7
3. Intérêt relatif des formulations de l'aspirine (10 minutes conseillées).....	10

I. DESCRIPTIF DU SUJET DESTINÉ AUX ÉVALUATEURS

Tâches à réaliser par le candidat	<p>Dans ce sujet, le candidat doit :</p> <ul style="list-style-type: none"> • analyser des documents ; • évaluer expérimentalement la valeur du pK_a de l'acide acétylsalicylique ; • compléter le diagramme de prédominance du couple acide acétylsalicylique / ion acétylsalicylate ; • comparer deux formulations de l'aspirine.
Compétences évaluées Coefficients respectifs	<ul style="list-style-type: none"> • S'Approprier (APP) : coefficient 1 • Réaliser (REA) : coefficient 3 • Valider (VAL) : coefficient 2
Préparation du poste de travail	<p><u>Précautions de sécurité</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Vérifier la présence des gants et des lunettes. <p><u>Avant le début des épreuves</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Mettre l'ordinateur et le pH-mètre sous tension. • Réaliser l'étalonnage du pH-mètre avec soin avant l'arrivée du candidat. • Ouvrir le logiciel du tableur-grapheur où les grandeurs pH, V_b sont créées et x est préprogrammé. • Veiller à ce que les options d'utilisation du logiciel soient identiques sur tous les postes. <p><u>Entre les prestations de deux candidats</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Remettre tous les appareils dans le même état initial. • Vérifier qu'aucune sauvegarde n'a été effectuée par le candidat. • Vider le presse-papiers. • Réapprovisionner le poste en aspirine, en soude et en eau distillée. • Prévoir, sur une clé USB, un fichier de secours contenant un jeu de mesures du pH, du volume de solution d'hydroxyde de sodium versé V_b et de la grandeur $x = \log\left(\frac{c_b \cdot V_b}{M - c_b \cdot V_b}\right)$ <p>Ce fichier est à fournir au candidat qui aurait obtenu des mesures inexploitable.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Prévoir un second fichier comportant le contenu du fichier précédent avec la courbe $pH = f(x)$ déjà tracée.
Déroulement de l'épreuve. Gestion des différents appels.	<p><u>Minutage conseillé</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Lecture du document, réponses aux questions (20 minutes). • Détermination de la valeur du pK_a à partir des mesures (30 minutes). • Commentaires et conclusion sur les formulations (10 minutes). <p>Il est prévu deux appels obligatoires de la part du candidat.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Avant l'appel 1, l'examineur vérifie que le candidat a ajusté correctement la burette. • Lors de l'appel 1, l'évaluateur observe l'organisation du poste de travail, et la précision du volume d'hydroxyde de sodium versé. • Avant l'appel 2, l'examineur vérifie la cohérence des mesures du candidat. • Lors de l'appel 2, l'examineur vérifie l'exploitation des résultats expérimentaux. • Le reste du temps, l'examineur observe le candidat en continu.
Remarques	Les fiches II et III sont à adapter en fonction du matériel utilisé par les candidats au cours de l'année.

II. LISTE DE MATÉRIEL DESTINÉE AUX ÉVALUATEURS ET AUX PERSONNELS DE LABORATOIRE

La version modifiable de l'ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT jointe à la version .pdf vous permettra d'adapter le sujet à votre matériel. Cette adaptation ne devra entraîner EN AUCUN CAS de modifications dans le déroulement de l'évaluation

Paillasse candidats

- une calculette type « collègue » ou un ordinateur avec fonction « calculatrice »
- un pH-mètre correctement étalonné et du papier Joseph
- un ordinateur avec un logiciel tableur-grapheur où les grandeurs pH , V_b sont créées et x est préprogrammé
- un agitateur magnétique et deux barreaux aimantés
- un mortier et un pilon
- une burette graduée de 25,0 mL
- deux béchers de 250 mL
- un bécher de 100 mL
- un bécher de 50 mL
- une éprouvette graduée de 250 mL
- un agitateur en verre
- une spatule
- eau distillée
- un comprimé d'Aspirine du Rhône[®] 500 mg
- un sachet d'Aspégic[®] 500 mg
- un flacon contenant 50 mL d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration molaire $C_b = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- une paire de lunettes
- une paire de gants

Paillasse professeur

- les solutions d'étalonnage du pH-mètre
- une clef USB avec un fichier de secours contenant un jeu de mesures du pH et du volume de solution d'hydroxyde de sodium versé V_b et la grandeur $x = \log\left(\frac{c_b \cdot V_b}{M - c_b \cdot V_b}\right)$ à fournir au candidat qui aurait obtenu des mesures inexploitable
- prévoir un second fichier comportant le contenu du fichier précédent avec la courbe $pH = f(x)$ déjà tracée

Document mis à disposition des candidats

- la notice d'utilisation simplifiée du tableur-grapheur

III. ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT

NOM :	Prénom :
Centre d'examen :	n° d'inscription :

Ce sujet comporte **sept** feuilles individuelles sur lesquelles le candidat doit consigner ses réponses.
Le candidat doit restituer ce document avant de sortir de la salle d'examen.

Le candidat doit agir en autonomie et faire preuve d'initiative tout au long de l'épreuve.
En cas de difficulté, le candidat peut solliciter l'examineur afin de lui permettre de continuer la tâche.
L'examineur peut intervenir à tout moment, s'il le juge utile.

L'utilisation d'une calculatrice ou d'un ordinateur autres que ceux fournis n'est pas autorisée.

CONTEXTE DU SUJET

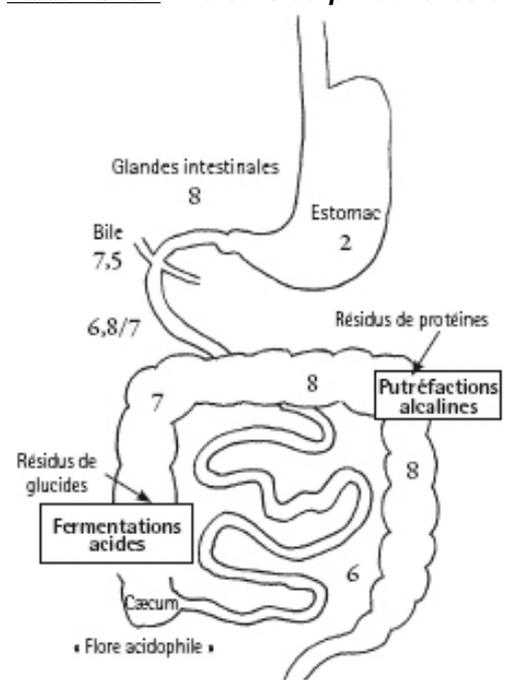
Il est banal de « prendre une aspirine », tant ce médicament est usuel ; c'est l'un des produits pharmaceutiques des plus consommés au monde. En pharmacie pourtant, choisir une « aspirine » n'est pas si simple : l'acide acétylsalicylique, son principe actif, apparaît dans une quarantaine de formulations. Dans une officine, la pharmacienne renseigne un patient sur le mode d'administration adapté.

Le but de cette épreuve est d'étudier deux formulations voisines d'aspirine.

DOCUMENTS MIS À DISPOSITION DU CANDIDAT

Document 1 : Extraits des notices de deux formulations de l'aspirine	
Aspirine du Rhône® 500 mg	Aspégic® 500 mg
<i>dans quels cas utiliser ce médicament ?</i>	
Ce médicament est un antalgique (il calme la douleur) et un antipyrétique (il fait baisser la fièvre). Ce médicament contient de l'aspirine. Il est indiqué en cas de douleur et/ou fièvre telles que maux de tête, états grippaux, douleurs dentaires, courbatures.	Ce médicament contient de l'aspirine. Il est indiqué en cas de douleur et/ou fièvre telles que maux de tête, états grippaux, douleurs dentaires, courbatures et dans le traitement de certaines affections rhumatismales chez l'adulte.
<i>mode et voie d'administration</i>	
Voie orale. Les comprimés sont à avaler tels quels avec une boisson (par exemple eau, lait, jus de fruit).	Voie orale. Verser le contenu du sachet dans un verre puis ajouter une petite quantité de boisson (par exemple eau, lait, jus de fruit).
<i>principe actif</i>	
acide acétylsalicylique 500,0 mg.	acétylsalicylate de lysine 900 mg (quantité correspondante en acide acétylsalicylique : 500 mg).
<i>liste partielle des excipients</i>	
Amidon de maïs, gel de silice.	glycine, lactose.

Document 2 : Valeurs du pH dans les diverses parties du tube digestif



Chaque viscère de l'appareil digestif fonctionne de manière optimale dans des conditions acido-basiques qui lui sont propres.

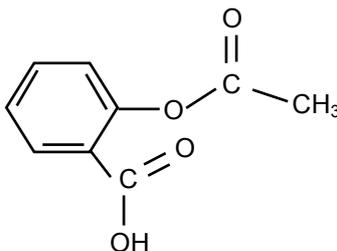
L'absorption des nutriments se fait dans l'estomac et dans l'intestin grêle.

Au niveau de l'estomac, un milieu acide prédomine. Le *pH* gastrique (*pH* de l'estomac) prend typiquement les valeurs suivantes :

- 1,5 pendant la nuit (1/3 du temps) ;
- entre 2 et 5 pendant les périodes digestives (2/3 du temps). Le *pH* est environ égal à 2 en début de digestion et à 5 en fin de digestion.

Document 3 : Donnée chimique concernant l'acide acétylsalicyliqueSolubilité : $3,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 20°C .

Représentation de la molécule :

**Matériel mis à disposition du candidat**

- une calculatrice type « collègue » ou un ordinateur avec fonction « calculatrice »
- un pH-mètre étalonné et du papier Joseph
- un ordinateur avec un logiciel tableur-grapheur où les grandeurs pH , V_b sont créées et x est préprogrammé
- un agitateur magnétique et deux barreaux aimantés
- un mortier et un pilon
- une burette graduée de 25,0 mL
- deux béchers de 250 mL
- un bécher de 100 mL
- un bécher de 50 mL
- une éprouvette graduée de 250 mL
- un agitateur en verre
- une spatule
- de l'eau distillée
- un comprimé d'Aspirine du Rhône[®] 500 mg
- un sachet d'Aspégic[®] 500 mg
- un flacon contenant 50 mL d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration molaire $C_b = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- une paire de lunettes
- une paire de gants

TRAVAIL À EFFECTUER**1. Étude préliminaire des deux médicaments** (20 minutes conseillées)

- dissoudre chaque médicament dans 200 mL d'eau distillée à l'aide de la verrerie adaptée (pour le comprimé d'Aspirine du Rhône[®], écraser préalablement celui-ci à l'aide du pilon et du mortier)
- mélanger à l'aide de l'agitateur en verre
- observer l'aspect de chacune de ces solutions et décrire ces observations dans le tableau ci-dessous.

Aspirine du Rhône[®]	Aspégic[®]
Mélange hétérogène ? Homogène ? blanchâtre ?	Mélange hétérogène ? Homogène ? blanchâtre ?

Calculer la masse d'acide acétylsalicylique dissoute par litre de solution dans le cas de l'aspirine du Rhône[®].

D'après doc 1, un cachet d'aspirine du Rhône[®] contient 500mg=0,5g d'acide acétylsalicylique.

Or la masse d'acide acétylsalicylique dissoute par litre de solution est liée par la relation :

$$C_m = \frac{m}{V}$$

avec m la masse d'acide acétylsalicylique dissoute dans la solution
V le volume de la solution

C_m la concentration massique d'acide acétylsalicylique

$$\text{Donc } C_m = \frac{0,5}{200 \cdot 10^{-3}} = 2,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cette valeur est-elle supérieure ou inférieure à la solubilité de l'acide acétylsalicylique dans l'eau ?

On rappelle que la solubilité est la masse maximale d'espèce chimique dissoute par litre de solution avant la saturation.

D'après doc 3, solubilité de l'acide acétylsalicylique : 3,3 g·L⁻¹ à 20°C.

Or, 2,5 < 3,3.

Donc cette valeur est inférieure à la solubilité de l'acide acétylsalicylique dans l'eau.

Justifier que l'aspect de la solution d'aspirine du Rhône[®] n'est pas dû à un problème de solubilité de l'acide acétylsalicylique.

La solubilité est la masse maximale d'espèce chimique dissoute par litre de solution avant la saturation. Or, comme vu dans la question précédente, la solution contient 2,5g d'acide acétylsalicylique par litre. La solution n'est donc pas saturée et cet aspect n'est pas dû à un problème de solubilité.

Émettre une hypothèse expliquant la raison de l'aspect de la solution.

On voit dans le document 2 que l'aspirine du Rhône[®] est composée d'excipients (comme de l'amidon de maïs ou du gel de silice) en plus du principe actif qui est l'acide acétylsalicylique. On peut conjecturer que l'aspect de la solution est dû à ces excipients.

2. Détermination de la valeur du pK_a de l'acide acétylsalicylique (30 minutes conseillées)

- Ajouter un barreau aimanté dans la solution d'Aspégic[®] et placer la solution sous agitation magnétique.
- Le pH-mètre étant déjà étalonné, mesurer le pH de la solution d'Aspégic[®] puis celui de la solution d'Aspirine du Rhône[®], sans retirer la cellule de mesure de cette dernière solution une fois la mesure faite et maintenir l'agitation à l'aide d'un barreau aimanté.

Noter les valeurs des pH dans le tableau ci-dessous :

Aspégic[®]	Aspirine du Rhône[®]
$pH_1 =$ Déterminer durant ECE	$pH_2 =$ Déterminer durant ECE

- Préparer la burette avec la solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration molaire en soluté apporté $C_b = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Dans la solution d'Aspirine du Rhône[®] contenant la sonde du pH-mètre :
 - ajouter $V_b = 10,0 \text{ mL}$ de solution d'hydroxyde de sodium à l'aide de la burette ;
 - mesurer le pH du mélange en maintenant l'agitation ;
 - saisir les valeurs de pH et V_b (en litre) dans le tableur-grapheur préprogrammé ;
 - poursuivre les ajouts de solution d'hydroxyde de sodium de $2,0 \text{ mL}$ en $2,0 \text{ mL}$ jusqu'à atteindre un volume total $V_b = 20,0 \text{ mL}$, en mesurant le pH à chaque ajout et en compléter le tableau du tableur-grapheur.

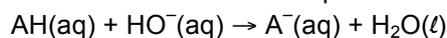
APPEL n°1		
	Appeler le professeur pour valider une mesure ou en cas de difficulté	

On note **AH** l'acide acétylsalicylique et **A⁻** l'ion acétylsalicylate (sa base conjuguée).

Ce couple acide faible / base faible a une constante d'acidité K_a . On note $pK_a = -\log K_a$.

Dans le comprimé d'Aspirine du Rhône[®] est présente une masse m d'acide acétylsalicylique (voir le document 1). La masse molaire moléculaire de l'acide acétylsalicylique vaut $M = 180,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'ajout de la solution d'hydroxyde de sodium dans la solution d'aspirine se traduit par la réaction d'équation :



On admet que, dans les conditions de l'expérience, le pH du mélange a pour expression :

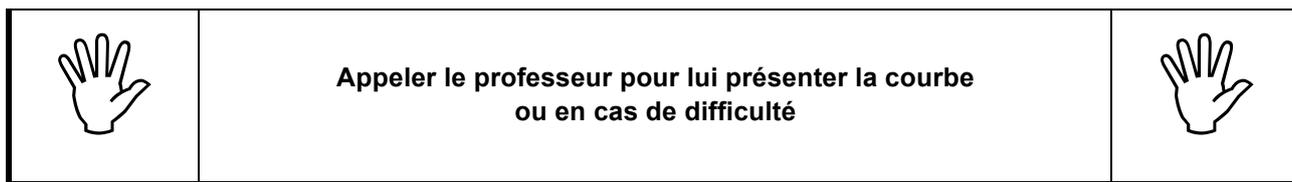
$$pH = pK_a + \log \left(\frac{c_b \cdot V_b}{\frac{m}{M} - c_b \cdot V_b} \right)$$

Le tableur-grapheur a calculé la valeur de la grandeur $x = \log \left(\frac{c_b \cdot V_b}{\frac{m}{M} - c_b \cdot V_b} \right)$ pour chaque valeur de V_b .

Alors $pH = pK_a + x$.

Afficher la courbe $pH = f(x)$.

APPEL n°2



Déduire de cette courbe la valeur du pK_a du couple acide acétylsalicylique/ion acétylsalicylate, en expliquant la méthode mise en œuvre.

Afin de déterminer la valeur du pK_a du couple acide acétylsalicylique/ion acétylsalicylate, cherchons le moment de la réaction où $pH=pK_a$.

En effet, d'après la relation proposée : $pH = pK_a + \log \left(\frac{C_b \cdot V_b}{\frac{m}{M} - C_b \cdot V_b} \right)$, donc $pH = pK_a \Leftrightarrow \log \left(\frac{C_b \cdot V_b}{\frac{m}{M} - C_b \cdot V_b} \right) = 0$

$$\Leftrightarrow \frac{C_b \cdot V_b}{\frac{m}{M} - C_b \cdot V_b} = 1$$

$$\Leftrightarrow C_b \cdot V_b = \frac{m}{M} - C_b \cdot V_b$$

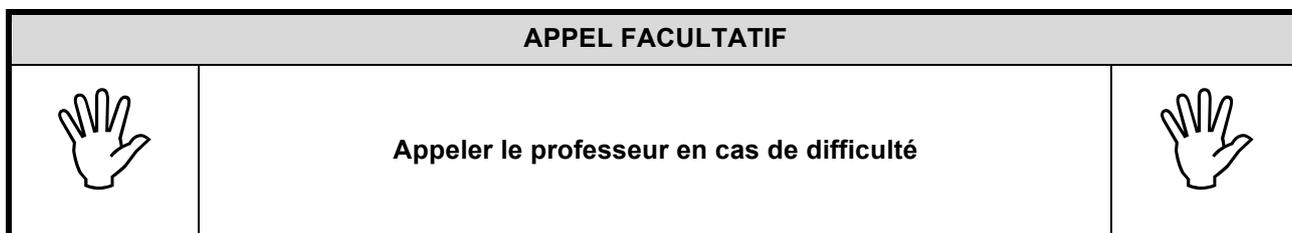
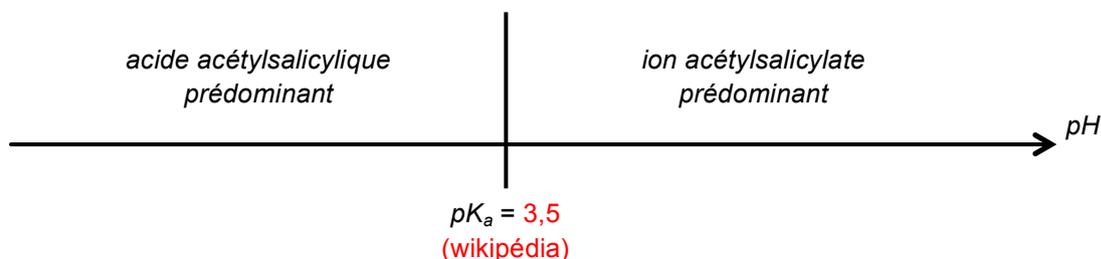
$$\Leftrightarrow 2 (C_b \cdot V_b) = \frac{m}{M}$$

$$\Leftrightarrow 2n(HO^-) = n(AH)$$

On en déduit que $\log \left(\frac{C_b \cdot V_b}{\frac{m}{M} - C_b \cdot V_b} \right) = 0 \Leftrightarrow 2C_b \cdot V_b = C_{AH} \cdot V_{AH}$ et que donc $pH=pK_a$ à la demi-équivalence.

Ainsi, à l'aide de la courbe produite précédemment, on déterminera avec la méthode des tangentes, le volume V_{Be} à l'équivalence. Puis à l'aide du réticule libre, on déterminera le Ph à la demi-équivalence, i.e, on déterminera graphiquement $f\left(\frac{V_{Be}}{2}\right)=pH$

À l'aide de la valeur déterminée pour le pK_a du couple acide acétylsalicylique/ion acétylsalicylate, compléter le diagramme de prédominance ci-dessous.



3. Intérêt relatif des formulations de l'aspirine (10 minutes conseillées)

Seul l'acide acétylsalicylique sous sa forme AH exerce une action corrosive sur les muqueuses du tube digestif. L'Aspirine du Rhône[®] a été commercialisée en 1908. L'Aspégic[®] a été commercialisée en 1982. D'après les mesures de pH_1 et pH_2 faites en partie 2, dire sous quelle forme acidobasique se trouve l'acide acétylsalicylique lorsque chacun des médicaments a été dissous dans l'eau.

[Dépend du pKa trouvée précédemment]

Si $pH < pK_a \rightarrow$ sous forme acide

Si $pH > pK_a \rightarrow$ sous forme basique

Expliquer en quoi l'Aspégic[®] amène une amélioration par rapport à l'Aspirine du Rhône[®].

[Plus facile à ingérer ? en sachet et non en comprimé].

Si on trouve que l'Aspégic dissoute dans l'eau est sous forme basique \rightarrow Aspégic mieux car « seul l'acide acétylsalicylique sous sa forme AH (acide) exerce une action corrosive sur les muqueuses du tube digestif. »

La pharmacienne recommande de prendre l'Aspirine du Rhône[®] en fin de digestion. À l'aide des documents fournis, justifier son conseil.

Selon document \rightarrow en fin de digestion, pH de l'intestin = 5, donc l'intestin se trouve dans une « phase » acide. Pour ne pas entraver la digestion, il est préférable de prendre l'Aspirine du Rhône car celle-ci est sous forme d'acide lorsqu'elle est diluée avec l'eau. Ainsi, il y aura moins de réaction au sein de l'intestin entre l'aspirine dissoute (sous forme acide) et les acides gastriques. De plus, plus facile à digérer, pas un comprimé mais une solution.

Défaire le montage et ranger la paillasse avant de quitter la salle.